

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272726

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 G 18/02  
18/79  
18/83

識別記号  
NDL  
NFK  
NGV

F I  
C 08 G 18/02  
18/79  
18/83

NDL  
NFK  
NGV

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 FD (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-104599

(22) 出願日 平成8年(1996)4月2日

(71) 出願人 000004374 (登録番号) 日清紡績株式会社  
東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

(72) 発明者 今城 靖雄  
東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清紡績株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 高橋 郁夫  
東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清紡績株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 堀江 直史  
東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清紡績株式会社東京研究センター内

(74) 代理人 弁理士 小林 雅人 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂

(57) 【要約】  
【課題】 従来技術の問題を解消し、ポリウレタン樹脂分子鎖内にカルボジイミド結合を積極的に導入することにより、カルボジイミド結合が分子外に脱落するごどがなく、長期にわたり安定した耐加水分解安定性を発揮するポリウレタン樹脂を提供する。

【解決手段】 本発明のポリウレタン樹脂の構成は、主として、ジオール成分と、ジイソシアネート成分どちら定法により得られるウレタン樹脂であつて、前記ジイソシアネート成分が、1種以上の未変性のジイソシアネートと、1種以上の、(1)イソシアネート基のオルト位のいずれか又は両方に少なくとも炭素が1以上の脂肪族或いは芳香族の置換基を有するカルボジイミド変性された芳香族ジイソシアネート、或いは、(2)イソシアネート基が結合している少なくとも片方の炭素が二又は三置換のカルボジイミド変性された脂肪族ジイソシアネートからなると共に、前記未変性のジイソシアネートとカルボジイミド変性されたジイソシアネートとのモル比が3.5~0.1:1であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として、ジオール成分と、ジイソシアネート成分とから定法により得られるウレタン樹脂であつて、前記ジイソシアネート成分が、1種以上の未変性ジイソシアネートと、1種以上の、イソシアネート基のオルト位のいずれか又は両方に少なくとも炭素が1以上の脂肪族、脂環族或いは芳香族の置換基を有するカルボジイミド変性された芳香族ジイソシアネートからなると共に、前記未変性ジイソシアネートとカルボジイミド変性されたジイソシアネートとのモル比が35～0.1：1であることを特徴とするポリウレタン樹脂。

【請求項2】 イソシアネート基のオルト位のいずれか又は両方に少なくとも炭素が1以上の脂肪族、脂環族或いは芳香族の置換基を有するカルボジイミド変性された芳香族ジイソシアネートが、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンジイソシアネート、ジエチルトリレンジイソシアネート及び3, 3'-エチル-5, 5'-メチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートよりなる群より選ばれたジイソシアネートに由来するものである請求項1に記載のポリウレタン樹脂。

【請求項3】 カルボジイミド変性されたジイソシアネートによるカルボジイミド基含有量が、ウレタン樹脂1gに対し $1 \times 10^{-2}$ ～ $1 \times 10^{-6}$ モルである請求項1に記載のポリウレタン樹脂。

【請求項4】 カルボジイミド変性されたジイソシアネートは、そのカルボジイミド基数が1～20の範囲のものである請求項1に記載のポリウレタン樹脂。

【請求項5】 主として、ジオール成分と、ジイソシアネート成分とから定法により得られるウレタン樹脂であつて、前記ジイソシアネート成分が、1種以上の未変性ジイソシアネートと、1種以上の、イソシアネート基が結合している少なくとも片方の炭素が二又は三置換であるカルボジイミド変性された脂肪族ジイソシアネートからなると共に、前記未変性ジイソシアネートとカルボジイミド変性されたジイソシアネートとのモル比が35～0.1：1であることを特徴とするポリウレタン樹脂。

【請求項6】 イソシアネート基が結合している少なくとも片方の炭素が二又は三置換であるカルボジイミド変性された脂肪族ジイソシアネートが、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートよりなる群より選ばれたジイソシアネートに由来するものである請求項5に記載のポリウレタン樹脂。

【請求項7】 カルボジイミド変性されたジイソシアネートによるカルボジイミド基含有量が、ウレタン樹脂1gに対し $1 \times 10^{-2}$ ～ $1 \times 10^{-6}$ モルである請求項5に記載のポリウレタン樹脂。

【請求項8】 カルボジイミド変性されたジイソシアネートは、そのカルボジイミド基数が1～20の範囲のものである請求項5に記載のポリウレタン樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なポリウレタン樹脂に関するものであり、更に詳しくは、分子鎖内にカルボジイミド基を導入することにより、長期にわたり安定した耐水性を示すポリウレタン樹脂に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリウレタン樹脂は高い弾性を備えた樹脂で、種々の分野において成型品、糸や塗膜として使用されているが、一方で耐薬品性、耐熱性や耐水性に劣り、従ってそのような特性が必要とされる分野、例えば自動車のエンジン周りのホースやパッキン等には使用することができなかった。

【0003】又、ポリウレタン樹脂の中でも、特にポリエステルポリオールを使用したポリエステルポリウレタン樹脂は、分子内にエステル結合を多く含むため、温度が高く湿気の多い高温多湿という条件下で使用した場合、エステル結合の加水分解による分子量の低下に伴う強度や弾性率の劣化が問題となっている。

【0004】従来、上記のようなエステル結合の加水分解による分子量の低下に伴う問題を、種々の添加剤をポリウレタン樹脂に加えることにより解消することが提案されていた。即ち、例えばエポキシ、オキサゾリンやカルボジイミド等をポリウレタン樹脂に加え、加水分解により生成されるカルボキシル基をこれらによりトラップし、使用寿命を伸ばそうというのである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの添加剤は単に添加という態様でポリウレタン樹脂に分散されるため、ポリウレタン樹脂の表面にブリードアウトしてしまったり、溶剤やオイルと接する場所で使用されているポリウレタン樹脂に使用した場合は、その溶剤やオイルに前記添加剤が抽出され、溶剤やオイルの性能の悪化及びポリウレタン樹脂の耐加水分解性の効果の減少を起こしてしまうので、これらの添加剤の耐加水分解効果は十分満足し得るものではない。

【0006】加えて、上記添加剤は通常、融点が高い粉末状の固体であり、ポリウレタン樹脂に分散するには非常に複雑な装置を用い、かなりの時間をかけなければならないという難点もある。

【0007】本発明は、上記のような従来技術の問題を解消し、ポリウレタン樹脂分子鎖内にカルボジイミド結合を積極的に導入することにより、カルボジイミド結合が分子外に脱落することなく、長期にわたり安定した耐加水分解安定性を発揮すると共に耐熱性を向上させたポリウレタン樹脂を提供することを目的としてなされた。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため

に本発明が採用したポリウレタン樹脂の構成は、主として、ジオール成分と、ジイソシアネート成分とから定法により得られるウレタン樹脂であつて、前記ジイソシアネート成分が、1種以上の未変性ジイソシアネートと、1種以上の、イソシアネート基のオルト位のいずれか又は両方に少なくとも炭素が1以上の脂肪族、脂環族或いは芳香族の置換基を有するカルボジイミド変性された芳香族ジイソシアネートからなると共に、前記未変性ジイソシアネートとカルボジイミド変性されたジイソシアネートとのモル比が3.5~0.1であることを特徴とする。

【0009】同様に、上記目的を達成するために本発明が採用したポリウレタン樹脂の構成は、主として、ジオール成分と、ジイソシアネート成分とから定法により得られるウレタン樹脂であって、前記ジイソシアネート成分が、1種以上の未変性ジイソシアネートと、1種以上の、イソシアネート基が結合している少なくとも片方の炭素が二又は三置換であるカルボジイミド変性された脂肪族ジイソシアネートからなると共に、前記未変性ジイソシアネートとカルボジイミド変性されたジイソシアネートとのモル比が3.5～0.1：1であることを特徴とするものである。

【000140】上記基準をもとに、本発明を詳説する。

【0018】本発明のポリウレタン樹脂は、上述のように主として、ジオール成分と、ジイソシアネート成分とから定法により得られるものであり、このような構成における第一の成分であるジオール成分としては、従来よりポリウレタン樹脂の製造に使用されていたものであれば、いずれも支障無く使用することができ、具体的には、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ベンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、1, 4-ブテンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの飽和或いは不飽和の低分子グリコール類；n-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類；パーサディック酸グリシジルエステル等のモノカルボン酸グリシルエステル類と、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、こはく酸、しゆう酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸等の二塩基酸もしくはこれらの無水物を脱水縮合せしめて得られるポリエステルポリオール類；環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオール類等を例示することができる。

【0012】又、本発明のポリウレタン樹脂は、主として上記ジオール成分とジイソシアネート成分とからなる。

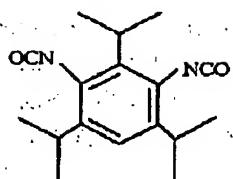
ことについては従来のウレタン樹脂と同様であるが、本発明のポリウレタン樹脂にあっては、これを構成する第二の成分であるジイソシアネート成分が、1種以上の未変性ジイソシアネートと、1種以上のカルボジイミド変性されたジイソシアネートからなる点に特徴がある。

【0013】尚、特開平5-302050号公報には、ポリオール、カルボジイミド変性されたジイソシアネート及び鎖延長剤等からなるウレタンベースの印刷インキが開示されているが、この公報に記載のウレタンは、イソシアネート成分としてカルボジミド変性されたジイソシアネートしか用いていないため、後述する比較例に明らかなように、弾性率が低く、一般のエラストマー用、成形材料用、人工皮革、シーリング剤やフィルム用としては満足し得る特性を有するものではない。

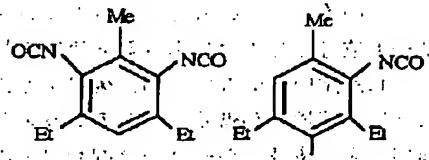
【0014】本発明のポリウレタン樹脂を構成する第二の成分中の上記未変性ジイソシアネートとしては、従来よりポリウレタン樹脂の製造に使用されていたものであれば、いずれも支障無く使用することができ、具体的には、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタニ-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンジイソシアネート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、トリジンジイソシアネート等よりなる群より選ばれたものを例示することができ、

【0015】一方、本発明のポリウレタン樹脂を構成する第二の成分中の上記カルボジイミド変性されたジイソシアネートとしては、イソシアネート基のオルト位のいずれか又は両方に少なくとも炭素が1以上の脂肪族、脂環族或いは芳香族の置換基を有し、従って立体障害の大きいカルボジイミド変性された芳香族ジイソシアネートを挙げることができ、具体的には、2、4、6-トライソプロピルベンゼンジイソシアネート。

[化 1]

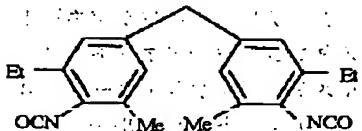


## ジエチルトリレンジイソシアネート、 【化2】



（いずれか一方或いは混合物）及び3,3'-エチルエーテル-5'-メチル-4'-ジフェニルメタジジイソシアネートの混合物を用いて、次のようにして

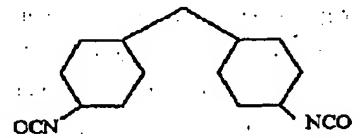
【化3】 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中加入 $\text{MnO}_2$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$ 被 $\text{MnO}_2$ 催化分解， $\text{H}_2\text{O}_2$ 的浓度由 $0.1\text{ mol/L}$ 减小到 $0.05\text{ mol/L}$ ，所需时间由 $10\text{ min}$ 减小到 $2\text{ min}$ 。



よりなる群より選ばれたジイソシアネットに由来するものと例示することができる。

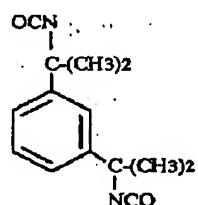
【0016】更に、本発明のポリウレタン樹脂を構成する第二の成分中の上記カルボジイミド変性されたジイソシアネートとしては、イソシアネート基が結合している少なくとも一方の炭素が二又は三置換であるカルボジイミド変性された脂肪族ジイソシアネートを挙げることができ、具体的には、'4-'4' 一ジシクロヘキシルメタントリイソシアネート、

【化 4】



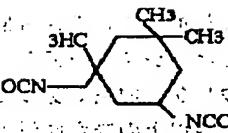
## テトラメチルキシリレンジイソシアネート、

【化.5】



## 及びイソホロンジイソシアネート 【化6】

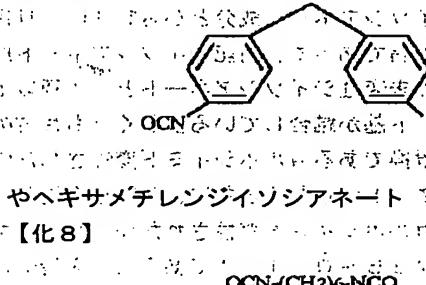
【花 6】



よりなる群より選ばれたジイソシアネートに由来するものを例示することができる。

【0017】尚、上記ジイソシアネートは単独で使用しても、或いは2種以上を混合して使用してもよいが、立体障害の小さい芳香族ジイソシアネートやイソシアネート基が結合している炭素が一置換以下である脂肪族ジイソシアネート、例えば4, 4'-ジフェニルメタンジイ

【化7】. 用一束激光笔照着一小块冰块，冰块会发光。为什么？



を使用した場合は、カルボジイミド基同士の架橋やカルボジイミドとイソシアネートとのウジドイミン架橋が起り、増粘や固化が起つてしまい、本発明で使用し得る良好なカルボジイミド変性されたジイソシアネートが得ら

【0018】上記カルボジイミド変性されたジイソシアネートは、上記のようなジイソシアネートから、カルボジイミド化触媒を使用した反応により、合成することができる。

【00-129】<sup>16</sup>上記カルボジイミド化触媒としては、有機リン系化合物が好適であり、特に活性の面でfosforenオキシド類が好ましい。具体的には、3-メチル-1-フェニル-2-fosforen-1-オキシド、3-メチル-1-エチル-2-fosforen-1-オキシド、1,3-ジメチル-2-fosforen-1-オキシド、1-フェニル-2-fosforen-1-オキシド、1-エチル-2-fosforen-1-オキシド、1-メチル-2-fosforen-1-オキシド及びこれらの二重結合異性体を例示することができ、中でも工業的に入手の可能な3-メチル-1-フェニル-2-fosforen-1-オキシドが特に好ましい。

【0020】前記カルボジイミド変性されたジイソシアネートの製造は、従来より知られている方法により行うことができ、例えば、上記のようなジイソシアネートをそれに対し不活性な溶媒の存在下又は不存在下で、窒素等の不活性気体の気流下又はバーリング下、上記触媒を上記のようなジイソシアネートに対し0.1~10重量%（経済的理由を無視すれば、触媒量を増加させること

ももちろん可能である)、好ましくは0.5~5重量%加え、120~200°Cの反応温度範囲内で加熱及び攪拌することにより、脱二酸化炭素を伴う縮合反応を進めればよい。

【0.0.2.1】尚、カルボジイミド化反応の速度は、ジイソシアネートの種類によって異なり、反応が早すぎると重合度の制御が困難であるため、適切な触媒量及び反応温度の範囲内で反応を進めることができが好ましく、例えば、脂肪族ジイソシアネートをカルボジイミド変性する場合は、

触媒量: 0.1~1.0重量% 好ましくは0.5~5重量%

反応温度: 120~200°C

芳香族ジイソシアネートをカルボジイミド変性する場合は、

触媒量: 0.0.1~5重量% 好ましくは0.05~1重量%

反応温度: 50~180°C

という範囲をそれぞれ挙げることができる。

【0.0.2.2】このようにして製造されたカルボジイミド変性されたジイソシアネートについては、そのカルボジイミド基の数が1~2.0、更に好ましくは1~1.5の範囲のものが、融点及び粘度が低く、ポリウレタン樹脂の原料への分散、混合の容易さの観点から好ましい。

【0.0.2.3】本発明のポリウレタン樹脂を製造するには、上記ジオール成分と、1種以上の未変性ジイソシアネートとカルボジイミド変性された1種以上のジイソシアネートからなるジイソシアネート成分とを定法に従って反応させればよい。

【0.0.2.4】上記のウレタン化反応は、20°C~200°C、好ましくは60°C~150°Cの範囲で行われ、このウレタン化反応は発熱反応であるので、厳密な温度管理は難しいものの、反応温度が低すぎると反応が遅く時間がかかり、高すぎると反応が速すぎて混合不良を起こし、均一に反応させることができないばかりか、ポリウレタン樹脂が劣化(焼けが入る)してしまう。

【0.0.2.5】上記のウレタン化反応が遅い場合は、アミン類(トリエチレンジアミン等)や有機スズ類(ジブチルチジラウレート等)等の一般的なウレタン化触媒を、ポリウレタン樹脂に對し0.0.1~1重量%の範囲で使用することができ、又、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドロフラン(THF)、メチルエチルケトン(MEK)やトルエン等の各種溶剤を、合成の際に1種類以上使用することもできる。

【0.0.2.6】又、ジオール成分にジイソシアネート成分を混合して反応させることによりイソシアネート基末端のプレポリマーを合成し、このプレポリマーに対しジオール成分(例えば、ブタンジオール、エチレングリコールやプロピレングリコール等)やジアミン類(例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリエチレン

ジアミン、ブチレンジアミンやヘキシレジジアミン等)よりなる鎖延長剤を加えたり、ジオール成分に未変性ジイソシアネートを混合して反応させることにより水酸基末端のプレポリマーを合成し、このプレポリマーに対しカルボジイミド変性されたジイソシアネートを加えたり、更には、ジオール成分に未変性ジイソシアネートを混合して反応させることにより水酸基末端のプレポリマーを合成し、このプレポリマーに対しカルボジイミド変性されたジイソシアネートを加えて反応させた後、鎖延長剤を加えたりしてもよい。

【0.0.2.7】更に、ジオール成分にカルボジイミド変性されたジイソシアネートを混合して反応させることにより水酸基末端のプレポリマーを合成し、このプレポリマーに対し未変性ジイソシアネートを加えて反応させたり、ジオール成分にカルボジイミド変性されたジイソシアネートを混合して反応させることにより水酸基末端のプレポリマーを合成し、このプレポリマーに対し未変性ジイソシアネートを加えて反応させることによりイソシアネート基末端のプレポリマーを合成し、このプレポリマーに対し鎖延長剤を加えたり、ジオール成分とカルボジイミド変性されたジイソシアネート、及び、ジオール成分と未変性ジイソシアネートから、水酸基末端のプレポリマー及びイソシアネート基末端のプレポリマーを合成し、これらのプレポリマーを混合したり、更には、ジオール成分とカルボジイミド変性されたジイソシアネート、及び、ジオール成分と未変性ジイソシアネートから、水酸基末端のプレポリマー及びイソシアネート基末端のプレポリマーを合成し、これらのプレポリマーを混合した後、鎖延長剤を加えたりしてもよい。

【0.0.2.8】尚、カルボジイミド変性イソシアネート又はイソシアネート基末端のプレポリマーに対し、公知のイソシアネートブロック剤、例えばフェノール、キシリノール等のフェノール類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、シクロヘキシルアルコール等の脂肪族アルコール類、メチルエチルケトオキシム等のオキシム類、アミン、アミド類、イミド類、ε-カプロラクタム等のラクタム類、ジエチルマロネート、エチルアセトアセテート等のジカルボニル化合物等を加えてブロックしておき、水酸基末端のプレポリマー及び鎖延長剤(二官能以上のアルコールやアミン)と混合し、加熱によりイソシアネートを再生させ、水酸基との反応によりウレタンを合成する方法も可能である。

【0.0.2.9】又、上記反応において、カルボジイミド化触媒も同時にウレタン化反応の系内にその適量を加え、系内に残存するイソシアネートの一部をカルボジイミド基に変換させることにより、カルボジイミド結合をポリウレタン樹脂の分子鎖内に導入することも可能である。

【0.0.3.0】上記反応におけるカルボジイミド化触媒の量は、反応する原料のイソシアネート基濃度と、ウレタ

ン化触媒の種類及び量と、ウレタン化する反応温度によって異なる。

【0031】上記のように製造される本発明のポリウレタン樹脂における未変性ジイソシアネートとカルボジイミド変性されたジイソシアネートとのモル比としては、3.5~0.1~1.0、更に好ましくは、1.0~0.1~0.5、1.1という範囲を例示することができ、この範囲からはずれ、未変性ジイソシアネートが多い場合は耐加水分解安定性が低下し、又、逆に未変性ジイソシアネートが少ない場合は高弾性のポリウレタン樹脂を得ることができない。

【0032】又、本発明のポリウレタン樹脂におけるカルボジイミド変性された1種以上のジイソシアネートによるカルボジイミド基の含有量としては、ポリウレタン樹脂1gに対し $1 \times 10^{-2}$ ~ $1 \times 10^{-6}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ~ $1 \times 10^{-5}$ モルという範囲を挙げることができ、カルボジイミド変性された1種以上のジイソシアネートによるカルボジイミド基の含有量がこの範囲を下回る場合は、耐加水分解安定性が低下し、逆に上回る場合は、ポリウレタン樹脂の弾性率が低下しすぎて、良好なポリウレタン樹脂を得ることができない。

【0033】得られた本発明のポリウレタン樹脂の分子量としては、5000~20000、インデックス( $NCO/OH$ )としては、0.8~1.5、更に好ましくは1.0~1.1という範囲をそれぞれ例示することができます。

【0034】本発明のポリウレタン樹脂は、溶媒を使用しない場合は常温で固体のものとして得られるので、溶媒に溶解して溶液として使用するか、粉碎して粉末とし

て使用するか、或いは150°C~250°C、更に好ましくは170°C~200°Cの範囲で、押出機や射出成形機を使用して成型や紡糸し、製品とすればよく、もちろん、ポリウレタン樹脂が固化する前に押出機等の装置に導入して、そこで溶融混線りしながらウレタン化反応を完結してもよい。

【0035】尚、上記本発明のポリウレタン樹脂の製造時に、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤や光安定剤等の添加剤を加えてもなんら問題はない。

### 【0036】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0037】<カルボジイミド変性ジイソシアネートの合成>

<合成例1>冷却管を備えた500mlセパラブルフラスコに、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを200g、3-メチル-1-フェニル-2-フオスフォレン-1-オキシドを1g加え、メガニカルスターで攪拌しながら、窒素気流下、185°Cで3時間加熱し、平均分子量480、平均重合度n=1のカルボジイミド変性ジイソシアネートを得た。

<合成例2乃至3-6>反応時間及びイソシアネートを変更し、合成例1と同様の操作を行うことにより、表1に示すカルボジイミド変性ジイソシアネートを得た。尚、合成例1~3-6においては、触媒量を0.3%とした。

【0038】<合成例7~12>触媒量を0.1%とした。

【表1】  
触媒量を0.3%とした場合のカルボジイミド変性ジイソシアネートの組成

合成例	ジイソシアネート	平均重合度	合成例	ジイソシアネート	平均重合度	合成例	ジイソシアネート	平均重合度
1	HMDI	1.3	2	TMXDI	1.8	3	E-TDI	1.3
2	HMDI	3.4	4	TMXDI	5.8	5	E-TDI	3.5
3	HMDI	6.5	6	TMXDI	5	7	E-TDI	5
4	HMDI	7	8	TMXDI	7	9	E-TDI	7
5	HMDI	10	10	TMXDI	10	11	E-TDI	10
6	HMDI	15	12	TMXDI	15	13	E-TDI	15
7	IPDI	1.8	8	E-M-MDI	1	9	TIDI	3
9	IPDI	3	10	E-M-MDI	3	11	TIDI	6
10	IPDI	5	12	E-M-MDI	5	13	TIDI	7
11	IPDI	7	14	E-M-MDI	7	15	TIDI	10
12	IPDI	15	16	E-M-MDI	15	17	TIDI	15

尚、表1中のジイソシアネートは以下の通りである。

HMDI: 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート

IPDI: イソホロンジイソシアネート

TMXDI: テトラメチルキシリレンジイソシアネート

E-M-MDI: 3, 3'-エチル-5, 5'-メチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

E-TDI: ジエチルトリレンジイソシアネート

TIDI: 2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンジ

ソシアネート

【0040】<実施例1A乃至3-6B>

<ポリウレタン樹脂の合成>アジピン酸/エチレングリコール/プロピレングリコールからなる平均分子量2113のポリエステルポリオール2113gに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと、合成例1乃至3-6で合成したカルボジイミド変性ジイソシアネートを表2乃至表4の組成で加え、80°Cで5時間反応させることによりプレポリマーを得た。得られたプレポリマー

とブタンジオール200gを熔融押出反応機を用いて反応させ、最終温度185°Cで押出したウレタンを、厚さ250μmのTダイを使用してフィルム状に押出し、巻き取り装置で巻取った。

## 【0041】

【表2】

実施例	ジイソシアネート	A	B	C	D	E
	MDI	821	721	596	423	346
1	合成例1	48	240	480	812	960
2	合成例2	92	458	916	1550	—
3	合成例3	1.35	676	1352	2288	—
4	合成例4	2.79	894	1788	—	—
5	合成例5	244	1221	2442	—	—
6	合成例6	3.53	1766	—	—	—
7	合成例7	44	222	444	751	888
8	合成例8	84	422	844	1428	1688
9	合成例9	1.24	622	1244	—	—
10	合成例10	1.64	822	1644	—	—
11	合成例11	244	1122	2244	—	—
12	合成例12	224	1622	—	—	—

【表3】

実施例	ジイソシアネート	A	B	C	D	E
10	MDI	821	721	596	423	346
13	合成例1.3	40	200	400	677	800
14	合成例1.4	76	379	757	1281	1514
15	合成例1.5	1.11	557	1113	—	—
16	合成例1.6	1.47	735	1470	—	—
17	合成例1.7	2.01	1003	2005	—	—
18	合成例18	290	1448	—	—	—
19	合成例1.9	751	374	748	1266	1496
20	合成例2.0	1.45	726	1452	—	—
21	合成例21	216	1078	—	—	—
22	合成例22	286	1430	—	—	—
23	合成例23	392	—	—	—	—
24	合成例24	568	—	—	—	—

【表4】

実施例	ジイソシアネート	A	B	C	D	E
	MDI	821	721	596	423	346
25	合成例2.5	42	210	420	711	840
26	合成例2.5	80	398	796	1347	1592
27	合成例2.7	177	586	1172	—	—
28	合成例2.8	155	774	1548	—	—
29	合成例2.9	211	1056	2112	—	—
30	合成例3.0	305	1526	—	—	—
31	合成例3.1	153	2660	532	900	1064
32	合成例3.2	102	510	1020	1725	—
33	合成例3.3	151	754	1508	—	—
34	合成例3.4	200	998	1996	—	—
35	合成例3.5	273	1364	—	—	—
36	合成例3.6	395	1974	—	—	—

【0042】尚、表2乃至表4中のMDIは、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを表しており、例えば実施例1 Aは、表2のAの列に従い、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート821gと、合成例1のカルボジイミド変性ジイソシアネート48gとを使用したこと示している。

【0043】<比較例1>アジピン酸/エチレングリコール/プロピレングリコールからなる平均分子量2113のポリエステルポリオール2113gに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート846gを加え、80°Cで5時間反応させることによりプレポリマーを得た。得られたプレポリマーとブタンジオール200gを

熔融押出反応機を用いて反応させ、最終温度185°Cで押出したウレタンを、厚さ250μmのTダイを使用してフィルム状に押出し、巻き取り装置で巻取った。

【0044】<加水分解試験>実施例1A乃至36B及び比較例1で得られたウレタンフィルムをダンベル状に打ち抜いて試験片とし、この試験片を9.5°Cの水中に浸

漬し、15日目に取出して引張強度保持率(%)を測定した。結果を以下の表5に示す。尚、比較例1のウレタ

ンフィルムは破壊した。

【0045】

【表5】

実施例	A	B	C	D	E	実施例	A	B	C	D	E
1	5.8	6.0	6.3	7.0	7.5	19	3.6	4.2	4.5	4.9	5.6
2	6.9	6.2	6.5	7.3	7.7	20	3.9	4.4	4.8	—	—
3	6.2	6.7	6.9	7.2	—	21	4.3	4.7	—	—	—
4	6.5	6.8	7.0	—	—	22	4.7	5.0	—	—	—
5	6.8	7.2	7.5	—	—	23	5.2	—	—	—	—
6	7.2	7.4	—	—	—	24	5.9	—	—	—	—
7	4.3	4.7	5.2	6.0	6.3	25	4.0	4.4	4.6	4.9	5.2
8	4.5	4.9	5.4	6.2	6.8	26	4.3	4.7	4.9	5.4	5.7
9	5.2	4.9	5.6	—	—	27	4.7	5.0	5.6	—	—
10	6.0	6.2	6.4	—	—	28	5.2	5.4	6.2	—	—
11	6.2	5.5	6.7	—	—	29	5.6	5.8	6.5	—	—
12	6.5	6.8	—	—	—	30	5.9	6.4	—	—	—
13	7.2	7.4	7.8	8.0	8.2	31	6.0	6.2	6.5	6.4	7.0
14	7.2	7.5	8.0	8.3	8.5	32	6.3	6.4	6.7	6.8	—
15	7.4	7.7	8.2	—	—	33	6.5	6.7	6.9	—	—
16	7.6	7.9	8.6	—	—	34	6.9	7.0	7.2	—	—
17	7.9	8.0	8.6	—	—	35	7.2	7.4	—	—	—
18	8.2	8.5	—	—	—	36	7.4	7.9	—	—	—

【0046】<比較例2乃至10>

<ポリウレタン樹脂の合成>アジピン酸/エチレングリコール/プロピレングリコールからなる平均分子量2113のポリエステルポリオール2113gに、カルボジイミド変性ジイソシアネートを表6の組成で加え、80°Cで5時間反応させることによりプレポリマーを得た。

得られたプレポリマーとブタンジオール200gを熔融押出反応機を用いて反応させ、最終温度185°Cでウレタンを押出したが、弾性が低く、Tダイを使用してフィルム状に押出すことができなかった。

【0047】

【表6】

比較例	ジイソシアネート	平均重合度	添加量	比較例	ジイソシアネート	平均重合度	添加量
2	HMD I	3	3100	11	TIDI	3	4914
3	HMD I	5	4675	12	TIDI	5	7296
4	HMD I	10	8264	13	TIDI	10	13252
5	IPDI	3	2562	14	E-M-MDI	3	2694
6	IPDI	5	3766	15	E-M-MDI	5	3966
7	IPDI	10	6786	16	E-M-MDI	10	7147
8	TMXDI	3	2856	17	E-TDI	3	3452
9	TMXDI	5	4210	18	E-TDI	5	5103
10	TMXDI	10	7594	19	E-TDI	10	9232

【0048】

【発明の効果】以上のように、本発明は、分子鎖内にカルボジイミド基を導入することにより、長期にわたり安

定した耐水性を示すポリウレタン樹脂を提供するものである。

フロントページの続き

(72) 発明者 山根 武

東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清  
紡績株式会社東京研究センター内